

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-174430

(P 2001-174430A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード	(参考)
G01N 27/28	321	G01N 27/28	321	G
27/416		27/46	351	K
			353	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-362277

(22) 出願日 平成11年12月21日 (1999.12.21)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 松井 清明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

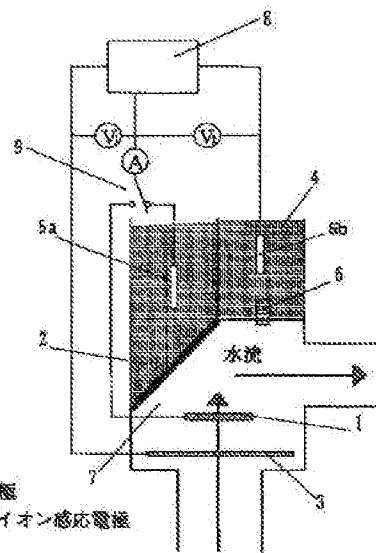
弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサー

## (57) 【要約】

【課題】 参照電極を共通化することによって装置を小型化できるとともに測定回路を単純化でき、電解槽等の水中に電流を流した際に迷走電流が生じても測定値に影響を与えず、被測定水が滞留した時に生じる細菌の発生及びぬめりの生成や電極表面へのスケールの発生を防止し、電極が劣化した場合にそれを検知することのできる次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーは、被測定液の流路に配設された測定セル7と、測定セル7に内設された次亜塩素酸濃度を測定する作用極1と、測定セル7に内設された作用極1の対極3と、測定セル7に内設されたpHを測定する水素イオン感応電極2と、測定セル7に内設された作用極1及び水素イオン感応電極2に共通の参照電極4と、を備えた構成を有している。



- 1 作用極
- 2 水素イオン感応電極
- 3 対極
- 4 参照電極
- 5a, 5b 銀/塩化銀電極
- 6 液路
- 7 測定セル
- 8 複合電極
- 9 切換スイッチ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】被測定液の流路に配設されたセルと、前記セルに内設された次亜塩素酸濃度を測定する作用極と、前記セルに内設された前記作用極の対極と、前記セルに内設されたpHを測定する水素イオン感応電極と、前記セルに内設された前記作用極及び前記水素イオン感応電極に共通の参照電極と、を備えたことを特徴とする次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサー。

【請求項2】前記作用極が白金、金、銀等の内いずれか1以上の貴金属より形成され、及び／又は前記水素イオン感応電極が平面状又は半球状のアルカリ金属含有ガラスより形成され、及び／又は前記参照電極が前記作用極及び前記対極と多孔質体によって隔てられた収納部に充填されたイオン性物質の高濃度溶液中に浸漬された銀・塩化銀電極より形成され、及び／又は前記対極がステンレス、チタン、金、白金、銀等の内いずれか1以上の耐蝕性金属より形成されたことを特徴とする請求項1に記載の次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサー。

【請求項3】前記イオン性物質が塩化カリウム又は塩化ナトリウムであることを特徴とする請求項1又は2に記載の次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサー。

【請求項4】前記作用極と前記対極の電位を反転させた後、前記作用極と前記対極間に2.2～4.5Vの電位を印加し、前記作用極と前記参照電極間に1.16V以上の電位を5～15秒間印加する電源を備えたことを特徴とする請求項1乃至3の内いずれか1に記載の次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサー。

【請求項5】前記対極又は前記作用極に対する前記水素イオン感応電極及び前記参照電極の直流抵抗又は交流インピーダンスの変化を測定する抵抗値測定手段を備えたことを特徴とする請求項1乃至4の内いずれか1に記載の次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2つの電極付近で生じる還元反応に伴う拡散電流を測定することで被測定液中の次亜塩素酸の含有濃度を検出するとともに、pHの影響で変化する拡散電流値を補正して高精度な次亜塩素酸濃度を検出する次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、被測定液に含まれる次亜塩素酸を流路内に設けた作用極を用いて電解還元させ、その拡散電流値の濃度依存性を利用して濃度を連続的に測定する次亜塩素酸濃度測定装置が提案されている。一方、次亜塩素酸濃度の測定値は、pHや電気伝導率の影響を受けるとされていることから、次亜塩素酸濃度計とpH測定手段と電気伝導率測定手段とを有し、次亜塩素酸濃度計で測定した見かけの濃度を別途測定した後、得られた値をpHと電気伝導率の値により補正を行なう次亜塩

素酸濃度測定装置も提案されている。

【0003】従来の次亜塩素酸濃度測定装置として、特開平8-278282号公報（以下、イ号公報と呼ぶ）に「遊離塩素測定装置」が開示されている。

【0004】以下にイ号公報に開示された従来の次亜塩素酸濃度測定装置を図面を参照しながら説明する。

【0005】図4はイ号公報に開示された従来の次亜塩素酸濃度測定装置の概要図である。図中、1は筒状フィルター10と接触した状態で配設された白金からなる作用極、3は銀/塩化銀からなる作用極1の対極、10は対極3側の対極室11と作用極1側の流路13とを接続する被測定液が透過可能な筒状フィルター、11は対極3が内設された対極室、12は作用極1と対極3の間に電圧を印加する電源、13は被測定液の流路、14は流路13を流れる被測定液の水流である。

【0006】この構成により、被測定液が筒状フィルター10を介して対極室13内に導入されて作用極1と対極3とが電気的に接続するので、被測定液を作用極1に直接接合させて遊離塩素の濃度を測定することができるとともに、作用極1が筒状フィルター10に接触した状態で配設されているので、装置の構造的強度が高められるとともに作用極1と対極3との位置関係を安定させることができ、測定精度の安定性が高められる。

【0007】また、別の次亜塩素酸濃度測定装置として、特開平9-329577号公報（以下、ロ号公報と呼ぶ）に「残留塩素濃度測定装置」が開示されている。

【0008】以下にロ号公報に開示された従来の次亜塩素酸濃度測定装置を図面を参照しながら説明する。

【0009】図5はロ号公報に開示された従来の次亜塩素酸濃度測定装置の概要図である。図中、15は見かけの残留塩素濃度を与える残留塩素濃度計、16は残留塩素濃度計15、pH計17、電気伝導率計18の各信号に基づいて補正された残留塩素濃度を算出する信号処理部、17は信号処理部16に被検液のpHを与えるpH計、18は信号処理部16に被検液の電気伝導率を与える電気伝導率計である。

【0010】この構成により、信号処理部16は、残留塩素濃度の真値に対して正規化した見かけの残留塩素濃度のpH依存性及び電気伝導率依存性に関する補正曲線に基づき、pH計17及び電気伝導率計18によって測定された被検液のpH及び電気伝導率に対する補正係数を決定し、残留塩素濃度計15によって測定された被検液の見かけの残留塩素濃度を補正係数で除して真の残留塩素を算出することができる。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の次亜塩素酸濃度測定装置では、以下のような課題を有していた。

【0012】（1）イ号公報の濃度測定装置は、構造的強度の向上により耐久性を持たせるとともに電極間の位

置関係を安定させることで精度の高い測定を行うことが目的であり、pHの変化に対応した濃度補正を行わないうため、pHを変化させて使用する電解水生成器等に使用する場合は別途pH測定手段を設ける必要があるという課題を有していた。

【0013】(2) ロ号公報の濃度測定装置は、pHや電気伝導度の変化に対応して見かけの測定値を補正するものであるとともに別途pH測定手段を配置する必要があるため、電解水生成器に組込んで使用する場合には電解槽からの迷走電流がpH測定に影響を与えないように別途アース手段を設ける必要があり、装置の形状が大きくなるという課題を有していた。

【0014】(3) また、イ号公報の濃度測定装置、ロ号公報の濃度測定装置ともに、長期間使用する場合には、測定セル内の細菌の発生や電極へのスケールの付着等の汚染に対して、適宜洗浄剤や殺菌剤を注入する洗浄作業や電極表面を機械的に拭き取る等のクリーニング手段を付加する必要があるという課題を有していた。

【0015】本発明は上記従来の課題を解決するもので、最も大きな体積を必要とする参照電極を共通化することによって装置を小型化できるとともに測定回路を単純化でき、電解槽等の水中に電流を流した際に迷走電流が生じて測定値に影響を与えず、被測定水が滞留した時に生じる細菌の発生及びそれに基づく多糖類によるぬめりの生成やカルシウムイオンの堆積による電極表面へのスケールの発生を防止し、電極が劣化した場合にそれを検知することのできる測定値の安定性及び精度の高い次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーを提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明の次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーは、被測定液の流路に配設されたセルと、セルに内設された次亜塩素酸濃度を測定する作用極と、セルに内設された作用極の対極と、セルに内設されたpHを測定する水素イオン感应電極と、セルに内設された作用極及び水素イオン感应電極に共通の参照電極と、を備えた構成を有している。

【0017】これにより、最も大きな体積を必要とする参照電極を共通化することによって装置を小型化できるとともに測定回路を単純化でき、電解槽等の水中に電流を流した際に迷走電流が生じて測定値に影響を与えず、被測定水が滞留した時に生じる細菌の発生及びそれに基づく多糖類によるぬめりの生成やカルシウムイオンの堆積による電極表面へのスケールの発生を防止し、電極が劣化した場合にそれを検知することのできる測定値の安定性及び精度の高い次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーを提供することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の次亜塩

素酸濃度及びpH測定用複合センサーは、被測定液の流路に配設されたセルと、セルに内設された次亜塩素酸濃度を測定する作用極と、セルに内設された作用極の対極と、セルに内設されたpHを測定する水素イオン感应電極と、セルに内設された作用極及び水素イオン感应電極に共通の参照電極と、を備えた構成を有している。

【0019】この構成により、次亜塩素酸濃度の測定部とpHの測定部とが同じセル内に配置されているので、参照電極を共通化することができ、装置の小型化及び測定回路の単純化を図れるとともに迷走電流によるノイズを防止できるという作用を有する。

【0020】本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーであって、作用極が白金、金、銀等の貴金属の内いずれか1以上より形成され、水素イオン感应電極が平面状又は半球状のアルカリ金属含有ガラスより形成され、参照電極が作用極及び対極と多孔質体によって隔てられた収納部に充填されたイオン性物質の高濃度溶液中に浸漬された銀・塩化銀電極より形成され、対極がステンレス、チタン、金、白金、銀等の耐蝕性金属の内いずれか1以上より形成された構成を有している。

【0021】この構成により、請求項1の作用に加え、以下のような作用を有する。

【0022】(1) 電極が安定した物質より形成されるので、測定値の安定性及び電極の耐久性の向上を図れる。

【0023】(2) 参照電極を共通化することで収納部の容積の小型化を図れるとともに、液絡より放出されるイオン性物質の量を安定化させることができるので、定期的にイオン性物質を供給する必要がなく電位を安定させることができる。

【0024】ここで、作用極としては、白金、金等の貴金属が好適に用いられる。また、対極としては、耐蝕性に優れたチタンやステンレス等が好適に用いられるが、その他にも金や白金等の腐食されにくい金属を用いてもよい。更に、水素イオン感应電極としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属を含有したガラスが好適に用いられる。

【0025】参照電極としては、銀及び塩化銀の複合体が好適に用いられる。参照電極は、収納部内部に充填されたイオン性物質の高濃度溶液を液絡を通して微量放出することにより、参照電極と作用極、あるいは参照電極と水素イオン感应電極間の電位の安定を保つ役割を持つ。

【0026】本発明の請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーであって、イオン性物質が塩化カリウム又は塩化ナトリウムである構成を有している。

【0027】この構成により、請求項1又は2の作用に加え、イオン性物質によるプラスイオンとマイナスイオ

ンの輸送速度(輸率)がほぼ等しいため、電極間の電位の安定をより好適に保つことができるという作用を有する。

【0028】本発明の請求項4に記載の発明は、請求項1乃至3の内いずれか1の次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーであって、作用極と対極の電位を反転させ、作用極と対極間に2.2～4.5Vの電位を印加し、作用極と参照電極間に1.16V以上の電位を5～15秒間印加する電源を備えた構成を有している。

【0029】この構成により、請求項1乃至3の内いずれか1の作用に加え、以下のような作用を有する。

【0030】(1)被測定液中の次亜塩素酸濃度が低い場合でも次亜塩素酸を生成させることができるので、電極や多孔質体が微生物や有機物により劣化するのを防ぐことができる。

【0031】(2)作用極と対極の電位を反転させるだけで、測定終了後や測定の合間等の測定を行わない時間を利用して容易に微生物の殺菌及び有機物の分解を行うことができる。

【0032】ここで、作用極と対極間に印加される電位としては、2.2～4.5Vとされる。電位が2.2Vよりも小さくなると、次亜塩素酸が発生しなくなり殺菌力及び有機物の分解力がなくなる傾向がみられ、4.5Vよりも大きくなると、次亜塩素酸の発生効率が低下するとともに印加電位が水の分解及び発熱エネルギーとして使用される傾向がみられるため、いずれも好ましくない。

【0033】また、電位を印加する時間としては、5～15秒とされる。印加時間が5秒よりも短くなるにつれ、次亜塩素酸が十分な殺菌及び有機物の分解を行うことが困難になる傾向がみられ、15秒よりも長くなるにつれ、印加電位が水の分解及び発熱エネルギーとして使用される傾向がみられるため、いずれも好ましくない。

【0034】請求項5に記載の発明は、請求項1乃至4の内いずれか1の次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーであって、対極又は作用極に対する水素イオン感応電極及び参照電極の直流抵抗又は交流インピーダンスの変化を測定する抵抗値測定手段を備えた構成を有している。

【0035】この構成により、請求項1乃至4の内いずれか1の作用に加え、以下のような作用を有する。

【0036】(1)直流抵抗や交流インピーダンスの測定値によって電極や多孔質体の表面への異物の付着による汚れや電氣的・機械的劣化を検知することができるので、異常がある場合には作用極と対極間に反転電位を印加して次亜塩素酸を生成させて異物を洗浄することができる。

【0037】(2)次亜塩素酸を発生させても洗浄しきれないほど電極や多孔質体が劣化した場合、警告信号を発することにより寿命を検知する事ができ、電極や多孔

質体の交換時期を容易に知ることができる。

【0038】以下、本発明の一実施の形態について図面を参照しながら説明する。

【0039】(実施の形態1)図1は、本発明の実施の形態における次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーの概要図である。図中、1は被測定液の次亜塩素酸濃度を測定する白金からなる作用極、2は水流が方向を変える地点に略45°に傾斜させて配置され被測定液と接触しない面の方向に銀/塩化銀電極5aを備えるとともにpH緩衝液が充填された被測定液のpHを測定する $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ca}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ からなる水素イオン感応電極、3は被測定液の水流を妨げないよう水流に対して直角に配置されたステンレス(SUS304)からなるドーナツ状の対極、4は水素イオン感応電極2の近傍に配置され銀/塩化銀電極5bを備えるとともにイオン性物質の高濃度溶液が充填された収納部が内設された参照電極、5aは水素イオン感応電極2の被測定液と接触しない面の方向に配置された銀/塩化銀電極、5bは参照電極4内に配置された銀/塩化銀電極、6は参照電極4の収納部よりイオン性物質の高濃度溶液を微量放出するセラミック多孔体からなる多孔質体の被絡、7は被測定液の流路内に配置された測定セル、8は作用極1と対極3間に直流及び交流電位を印加する複合電源、9は電圧を印加する電極を切り換え可能な切換スイッチである。

【0040】なお、本実施の形態において、pH緩衝液として中性リン酸緩衝液を、イオン性物質の高濃度溶液として3.3M塩化カリウム溶液を用いている。また、回路内に水素イオン感応電極2と対極3間の直流抵抗又は交流インピーダンスを測定するための電圧計( $V_1$ )と、参照電極4と作用極1間の直流抵抗又は交流インピーダンスを測定するための電圧計( $V_2$ )、及び電流計(A)を備えている。

【0041】以上のように構成された本実施の形態における次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーについて、以下その動作を説明する。

【0042】一定流量で測定セル7に流入した次亜塩素酸を含有する被測定液は、次亜塩素酸が作用極1で還元され、対極3との間に次亜塩素酸の濃度に比例した拡散電流が流れる。ここで、作用極1と対極3の二極を用いた構成、例えば従来の技術で説明したイ号公報の濃度測定装置では、電気伝導度の変化に伴い電極間の電位が変化するため、電気伝導度が変化する可能性を有する被測定液から正確な値を得ることは困難であるため、従来の技術で説明したロ号公報の濃度測定装置のように、別個に電気伝導度検知手段を設け、電気伝導度の値を補正值としてフィードバックする必要が生じる。このため、正確な次亜塩素酸濃度を簡便に得るためには作用極1、対極3、参照電極4の三極の構成が必要であり、参照電極4に対する作用極1の電位を一定に保つことで再現性の

ある電流値を得ることができる。

【0043】ここで、参照電極4に内設された収納部にはイオン性物質の溶液が充填されている。参照電極4は、外部にイオン性物質を微量放出することにより電位の安定を保っているため、液絡6からの放出量が多いほど電位の安定は保てるものの寿命は短くなるという相反する課題を有する。このため、収納部の体積を大きくしてイオン性物質の充填量を増やすか、定期的にイオン性物質を供給する必要性が生じる。そのため、本実施の形態では、収納部を小型化するとともに安定なイオン性物質の放出を確保するため、次亜塩素酸濃度測定部である作用極1及び対極3とpH測定部である水素イオン感応電極2を同じ測定セル7内に配置し、共通の参照電極4を用いることで、電位の安定と寿命の双方を同時に満足させることが可能となっている。

【0044】一方、水素イオン感応電極2では、両面に被測定液の水素イオン濃度に応じた電位が発生する。水素イオン感応電極2側の銀/塩化銀電極5aと参照電極4内の銀/塩化銀電極5bとをつなぐことによってこの電位を取り出すことができ、被測定液のpHを測定することができる。

【0045】被測定液のpHや次亜塩素酸濃度を高い精度を保った状態で数年間継続して測定していくために、作用極1や水素イオン感応電極2、対極3等の電極や液絡6の表面を常に清潔に保つ必要がある。各電極や液絡6の劣化の原因は、微生物の繁殖及び該微生物が産生する細胞外多糖類といわれるぬめり様物質の付着によることが多く、このため、特に次亜塩素酸の少ない被測定液を測定する場合は、被測定液がセンサー内に滞留している時間に汚染されることが多い。そこで、センサーを使用していない時間を利用して定期的に作用極1と対極3間に電源8により電位を印加し、被測定液中に含有される塩化物イオンから次亜塩素酸を生成させることで、微生物の殺菌及び細胞外多糖類等の有機物の分解を行うことができる。ここで、次亜塩素酸の発生に必要な電位は銀/塩化銀電極5aに対して1.16Vであるので、1.16V以上の電位を一定時間以上印加すれば効率的に次亜塩素酸を生成することができ、各電極及び液絡6の洗浄ができる。

【0046】一方、殺菌性能及び有機物の分解度合いを評価するため、電圧計V<sub>1</sub>、V<sub>2</sub>によって各電極間の直流抵抗又は交流インピーダンスを測定して各電極や液絡6

表面の異物付着等の汚染に基づく抵抗値の上昇をモニターすることにより、次亜塩素酸を発生させるタイミングを制御することができる。具体的に説明すると、対極3に対して水素イオン感応電極2側の銀/塩化銀電極5aの1kHzのインピーダンスを測定することにより、水素イオン感応電極2表面及び対極3表面の異物付着による劣化を検知することができる。また、対極3に対して参照電極4内の銀/塩化銀電極5bの1kHzのインピーダンスを測定することにより、液絡6の異物付着によるイオン性物質の放出異常を検知することができる。更に、対極3に対して作用極1の1kHzのインピーダンスを測定することにより、作用極1表面の異物付着による劣化を検知することができる。これらの測定は、切換スイッチ9を水素イオン感応電極2側及び作用極1に切り換えることにより、連続して測定可能になる。

【0047】測定値に異常のある場合には、電源8が対極3と作用極1間に1.16V以上の電位を印加することにより次亜塩素酸を生成させて各電極や液絡6の表面を洗浄することができる。次亜塩素酸を発生させてもインピーダンスの値が改善しない場合は、警告信号によって各電極や液絡6の寿命を検知して交換時期を知らせる。

【0048】図2はセンサーを継続して使用した場合及び1.5Vの反転電位を印加した場合のインピーダンスの変化を示すグラフである。図中、横軸は経過時間を、縦軸はインピーダンスの変化の度合いを表す。なお、図2において、インピーダンスの変化の度合いは液絡6の再生度合いを表し、再生度合いの判定基準値は2としている。図2より、センサーを継続して使用した場合はインピーダンスが上昇し続けるが、間欠的に反転電位を印加した場合はインピーダンスが元の値に戻ることがわかる。また、反転電位の印加時間が4秒の場合、元の状態に完全には戻りきれず設定した判定基準である基準値2を超えてしまうが、印加時間が5秒以上の場合は基準値2を超えないことがわかる。

【0049】次亜塩素酸の電気伝導度の変化による補正は、参照電極4を設けることで解決されるが、一方でpHの変化による次亜塩素酸の存在形態は、(1)の平衡定数をK<sub>1</sub>、(2)の平衡定数をK<sub>2</sub>とすると、(数1)のように表される。

【0050】

【数1】

$$K_1 = \frac{[H^+][Cl^-][HClO]}{[Cl_2]} \quad \dots (1)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]} \quad \dots (2)$$

【0051】ここで、(数1)において、温度20℃のときの平衡定数は(数2)及び(数3)で表される。

【0052】

【数2】

$$K_1 = 4 * 10^{-4}$$

【0053】

【数3】

$$K_2 = 2.7 * 10^{-8}$$

【0054】なお、平衡は水素イオン濃度  $[H^+]$  (= pH) 及び塩化物イオン濃度  $[Cl^-]$  に依存する。

【0055】図3は塩化物イオン濃度が1.000 ppmの場合の水素イオン濃度  $[pH]$  に対する次亜塩素酸 ( $HOC1$ ) の存在比率を示すグラフである。図中、横軸は水素イオン濃度  $[pH]$  を、縦軸は  $pH$  に対する次亜塩素酸 ( $HOC1$ ) の存在比率を表す。なお、図3において、 $pH$  の下限は1.77である。図3より、 $pH$  が変化するのに伴い、次亜塩素酸は、 $OCl^- \rightarrow HOC1 \rightarrow Cl_2$  と変化することがわかる。ここで、センサーの測定対象は次亜塩素酸であるから、作用極1の還元電位は次亜塩素酸の還元電位に固定される。一方、酸化力は  $Cl_2 > HOC1 > OCl^-$  の順に強いので、 $pH$  の値は殺菌効果や有機物の酸化分解効果を知る上でも必要である。このため、特に、薄い食塩水を電気分解して次亜塩素酸を含有する水を生成する電解水生成器において、次亜塩素酸濃度と  $pH$  をともに表示することが重要となる。ただし、次亜塩素酸濃度を  $pH$  で補正しても意味はない。

【0056】以上のように、本実施の形態における次亜塩素酸濃度及び  $pH$  測定用複合センサーは構成されているので、以下のような作用を有する。

【0057】(1) 作用極と対極、水素イオン感応電極を同じセル内に配設するとともに、参照電極を共通化しているので、参照電極の小型化を図れるとともにイオン性物質の放出量を安定化させることができる。

【0058】(2) また、定期的にイオン性物質を供給する必要がなくなり、装置の小型化及び省コスト化を図れる。

【0059】(3) センサーを使用しない時間を利用して、作用極と対極の電位を反転させて印加することで次亜塩素酸を発生させることができるので、各電極や液絡の表面での微生物の繁殖及び有機物によるぬめりの発生を防止することができる。

【0060】(4) 各電極間の直流抵抗又は交流インピーダンスを測定することができるので、電極や液絡の表面の汚染度合いを容易に知ることができ、次亜塩素酸を発生させるタイミング及び電位の印加時間を制御することができる。

【0061】

【発明の効果】以上のように、本発明の次亜塩素酸濃度及び  $pH$  測定用複合センサーによれば、以下のような有

利な効果が得られる。

【0062】請求項1の発明によれば、次亜塩素酸濃度の測定部と  $pH$  の測定部とが同じセル内に配置されているので、参照電極を共通化することができ、装置の小型化及び測定回路の単純化を図れるとともに迷走電流によるノイズを防止できる簡単な構成で高性能な次亜塩素酸濃度予備  $pH$  測定用複合センサーを提供することができる。

【0063】請求項2の発明によれば、請求項1の効果に加え、

(1) 電極が安定した物質より形成されるので、測定値の安定性及び電極の耐久性の向上を図れる次亜塩素酸濃度予備  $pH$  測定用複合センサーを提供することができる。

【0064】(2) 参照電極を共通化することで参照電極の容積の小型化を図れるとともに、液絡より放出されるイオン性物質の量を安定化させることができるので、定期的にイオン性物質を供給する必要がなく電位を安定させることのできるコンパクトで測定精度の高い次亜塩素酸濃度予備  $pH$  測定用複合センサーを提供することができる。

【0065】請求項3の発明によれば、請求項1又は2の効果に加え、イオン性物質によるプラスイオンとマイナスイオンの輸送速度(輸率)がほぼ等しいため、電極間の電位の安定をより好適に保つことのできる測定精度の高い次亜塩素酸濃度及び  $pH$  測定用複合センサーを提供することができる。

【0066】請求項4の発明によれば、請求項1乃至3のいずれか1の効果に加え、

(1) 被測定液中の次亜塩素酸濃度が低い場合でも次亜塩素酸を生成させることができるので、電極が微生物や有機物により劣化するのを防ぐことのできる長寿命な次亜塩素酸濃度及び  $pH$  測定用複合センサーを提供することができる。

【0067】(2) 作用極と対極の電位を反転させるだけで、測定終了後や測定の合間等の測定を行わない時間を利用して容易に微生物の殺菌及び有機物の分解を行うことができ、電極や液絡を効率よく清潔に保てる次亜塩素酸濃度及び  $pH$  測定用複合センサーを提供することができる。

【0068】請求項5の発明によれば、請求項1乃至4のいずれか1の効果に加え、

(1) 直流抵抗や交流インピーダンスの測定値によって電極や液絡の表面への異物の付着による汚れや電気的・機械的劣化を検知することができるので、異常がある場合には作用極と対極間に反転電位を印加して次亜塩素酸を生成させて異物を洗浄することのできる長寿命で測定値の安定性に優れた次亜塩素酸濃度及び  $pH$  測定用複合センサーを提供することができる。

【0069】(2) 次亜塩素酸を発生させても洗浄しき

れないほど電極や液絡が劣化した場合、警告信号を発することにより寿命を検知する事ができ、電極や液絡の交換時期を容易に知ることのできる測定精度の高い次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態における次亜塩素酸濃度及びpH測定用複合センサーの概要図

【図2】 センサーを継続して使用した場合及び1.5Vの反転電位を印加した場合のインピーダンスの変化を示すグラフ

【図3】 水素イオン濃度に対する次亜塩素酸の存在比率を示すグラフ

【図4】 イ号公報の次亜塩素酸濃度測定装置の概要図

【図5】 ロ号公報の次亜塩素酸濃度測定装置の概要図

【符号の説明】

1 作用極

2 水素イオン感応電極

3 対極

4 参照電極

5a, 5b 銀/塩化銀電極

6 液絡

7 測定セル

8 複合電源

9 切換スイッチ

10 筒状フィルター

11 対極室

12 電源

13 流路

14 水流

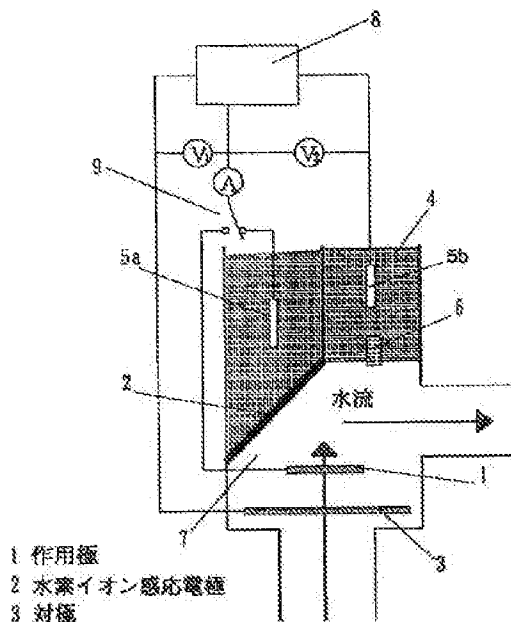
15 残留塩素濃度計

16 信号処理部

17 pH計

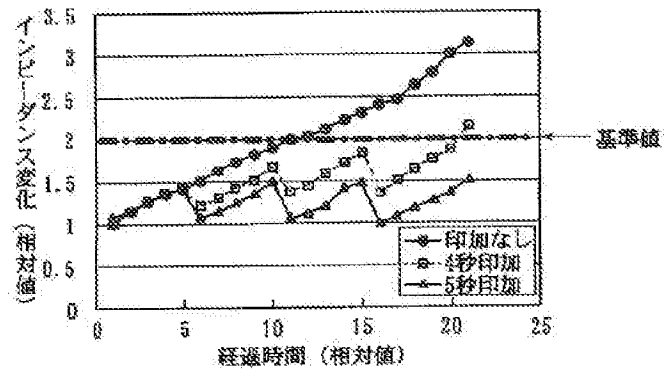
18 電気伝導率計

【図1】

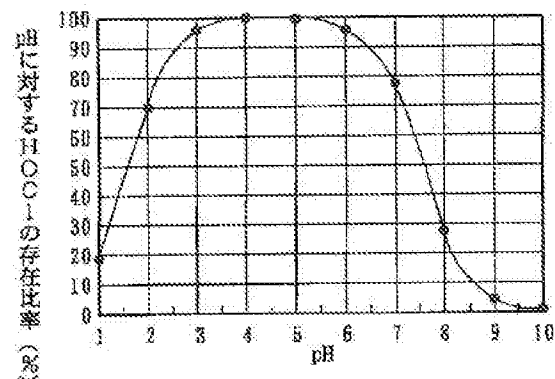


- 1 作用極
- 2 水素イオン感応電極
- 3 対極
- 4 参照電極
- 5a, 5b 銀/塩化銀電極
- 6 液絡
- 7 測定セル
- 8 複合電源
- 9 切換スイッチ

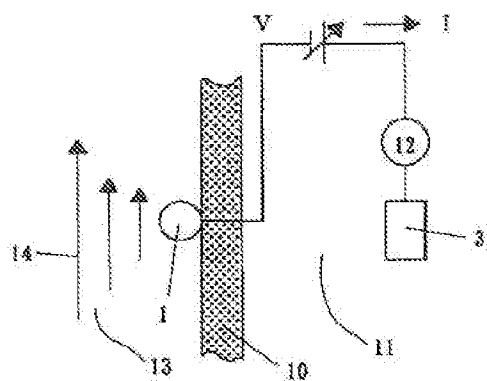
【図2】



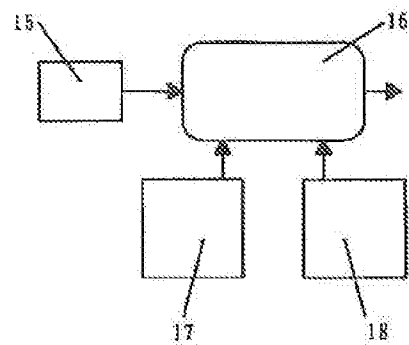
【図3】



【图4】



Page 5 of 5





### Explanation (Partial Translation) of Cited References

#### Reference 1: (JP2001-174430)

##### Abstract:

##### PROBLEM TO BE SOLVED:

To provide the subject composite sensor capable of miniaturizing an apparatus while simplifying a measuring circuit by making a reference electrode common and exerting no effect on a measured value even if a stray current is generated when a current is allowed to flow through the water in an electrolytic cell, preventing the generation of bacteria and the formation of slime or the generation of scale on the surface of an electrode at a time of the stagnation of water to be measured and capable of detecting the deterioration of the electrode.

##### SOLUTION:

The composite sensor for measuring the concentration and pH of hypochlorous acid is equipped with a measuring cell 7 arranged in a flow channel of a liquid to be measured, the acting electrode 1 for measuring the concentration of hypochlorous acid provided in the measuring cell 7, the counter electrode 3 of the acting electrode 1 provided in the measuring cell 7, the pH measuring hydrogen ion sensitive electrode 2 provided in the measuring cell 7 and the reference electrode 4 common to the acting electrode 1 and the hydrogen ion sensitive electrode 2 provided in the measuring cell 7.

[0039] (Embodiment 1) Fig. 1 is a schematic showing a composite sensor for measuring hypochlorous acid concentration and pH. Referring to this figure, numeral 1 denotes an acting electrode made of platinum and adapted for measuring hypochlorous acid concentration in a liquid to be measured. Numeral 2 denotes a hydrogen ion sensitive electrode comprised of  $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O-SiO}_2$  and adapted for pH of the measuring liquid charged with pH buffer solution. This electrode 2 is disposed with about 45 degrees inclination at a position where the liquid flow changes its direction and has a silver/silver chloride electrode 5a in a direction of face not contacting the measuring liquid. Numeral 3 denotes a doughnut-like counter electrode formed of stainless steel (SUS304) and arranged normal to liquid flow so as not to prevent the flow of the measuring liquid. Numeral 4 denotes a reference electrode arranged adjacent the hydrogen ion sensitive electrode 2 and having a silver/silver chloride electrode 6b and forming therein an accommodating portion filled with a high-concentration solution of an ionic substance. Mark 5a

denotes the silver/silver chloride electrode arranged in the direction of face not contacting the measuring liquid. Mark 5b denotes the silver/silver chloride electrode arranged within the reference electrode 4. Numeral 6 denotes a porous liquid channel formed of porous ceramics capable of discharging a trace amount of the ionic substance, high-concentration solution from the accommodating portion of the reference electrode 4. Numeral 7 denotes a measuring cell 7 arranged in the flow channel of the liquid to be measured. Numeral 8 denotes a composite electrode for applying DC and AC voltages between the acting electrode 1 and the counter electrode 3. Numeral 9 denotes a selector switch capable of switching over the voltage to be applied.

[0040] Incidentally, in the present embodiment, a neutral phosphate buffer solution is employed as the pH buffer solution and 3.3 M potassium chloride solution is employed as the high-concentration solution of ionic substance. Further, in the circuit, there are incorporated a voltmeter ( $V_1$ ) for measuring a DC resistance or AC impedance between the hydrogen ion sensitive electrode 2 and the counter electrode 3, a voltmeter ( $V_2$ ) for measuring a DC resistance or AC impedance between the reference electrode 4 and the acting electrode 1 and an ammeter (A).

[0045] For continuous and long-term (for years) determination of pH and the hypochlorous acid concentration of the measuring liquid, it is necessary to keep constantly clean the surfaces of the electrodes such as the acting electrode 1, the hydrogen ion sensitive electrode 2, the counter electrode 3 and the surface of the liquid channel 6. The deterioration in the respective electrodes and the liquid channel 6 often results from propagation of bacteria and adhesion of slime-like substance called extra cellular polysaccharides produced by the bacteria. For this reason, in measurement of measuring liquid with low content of hypochlorous acid in particular, such measuring liquid can often be contaminated during its retention in the sensor. Then, by applying an electric potential between the acting electrode 1 and the counter electrode 3 by the power source 8 periodically during the out-of-use period of the sensor to cause the chloride ions contained in the measuring liquid to generate hypochlorous acid, it is possible to kill the bacteria and also to decompose the extra cellular polysaccharides. In this regard, the potential needed for such generation of hypochlorous acid is 1.16V relative to the silver/silver chloride electrode 5a, hypochlorous acid can be generated in an efficient manner by applying a voltage higher than 1.16V over a predetermined period, whereby the respective electrodes and the liquid channel 6 can be cleaned.

[0046] On the other hand, for the purpose of assessing the bactericidal performance and the decomposition degree of organic substances, the timing of hypochlorous acid generation can be controlled by monitoring rise in a resistance value resulting from contamination such as adhesion of foreign substance to the surfaces of the respective electrodes or the liquid channel 6 by way of determination of AC resistance or AC impedance between the respective electrodes by the voltmeters  $V_1$ ,  $V_2$ . More particularly, by measuring impedance at 1 kHz of the silver/silver chloride electrode 5a of the hydrogen ion sensitive electrode 2 relative to the counter electrode 3, it is possible to detect deterioration due to foreign substance adhesion to the surface of the hydrogen ion sensitive electrode 2 and the surface of the counter electrode 3. Also, by measuring impedance at 1kHz of the

silver/silver chloride electrode 5b within the reference electrode 4 relative to the counter electrode 3, it is possible to detect abnormality in ionic substance discharge due to foreign substance adhesion to the liquid channel 6. Further, by measuring 1 kHz impedance of the acting electrode 1 relative to the counter electrode 1, it is possible to detect deterioration due to foreign substance adhesion to the acting electrode 1. These measurements can be effected continuously by switching the selector switch 9 to the side of the hydrogen ion sensitive electrode 2 and to the acting electrode 1.